

Kalsium Silikat sebagai Bahan Komposit Biosemen Gigi dengan Penyiapan Silika dari Sekam Padi melalui Metode Sol-Gel

Calcium silicate as Composite Biocement Material for Teeth using Silica from Rice Husk through Sol Gel Method

Haryono*, Diana Rakhmawaty Eddy, Atiek Rostika Noviyanti, Solihudin, Laelaturrohman
Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran,
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km. 21, Jatinangor, Sumedang, 45363
*E-mail: haryono@unpad.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.26874/jkk.v1i1.4>

Received: 9 Maret 2018, Revised: 16 Mei 2018, Accepted: 16 Mei 2018, Online: 23 November 2018

Abstrak

Sekam padi memiliki kandungan senyawa organik maupun anorganik yang belum dimanfaatkan secara maksimal, salah satunya adalah silika. Kandungan silika yang tinggi pada sekam padi dapat digunakan sebagai alternatif sumber silika yang potensial untuk sintesis kalsium silikat sebagai bahan dasar komposit *Mineral Trioxide Aggregate* pada biosemen gigi. Pada penelitian ini, kalsium silikat diperoleh melalui dua tahap proses, yaitu isolasi silika dari abu sekam padi dengan metode sol-gel, dan pereaksian antara silika dan kalsium oksida. Silika dan kalsium oksida direaksikan pada rasio mol antara silika terhadap kalsium oksida sebesar 7:3, 6:4, 4:6, dan 3:7. Silika hasil isolasi dikarakterisasi distribusi ukuran dan komposisi unurnya masing-masing dengan *Particle Size Analyzer* (PSA) dan EDS. Pembentukan kalsium silikat dan distribusi ukurannya dari tahap sintesis ditentukan dengan XRD dan PSA. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada tahap isolasi silika dari abu sekam padi dengan metode sol-gel diperoleh silika dengan kadar dan ukuran partikel rata-rata berturut-turut sebesar 71,6% dan 52,82 μm . Sedangkan kondisi optimum dari sintesis kalsium silikat dicapai pada rasio mol silika terhadap kalsium oksida sebesar 4:6. Pada rasio mol tersebut diperoleh kalsium silikat jenis β -dikalsium silikat dengan ukuran partikel rata-rata 102,2 μm .

Kata Kunci: Biosemen, Kalsium silikat, Sekam padi, Silika

Abstract

Rice husk has the content of organic and inorganic compounds that have not been utilized maximally, one of them is silica. High silica content in rice husks can be used as an alternative source of potential silica for the synthesis of calcium silicate as a base material of Trioxide Aggregate mineral composites in tooth biocement. In this study, calcium silicate was obtained through two stages of the process, namely silica isolation from rice husk ash by sol-gel method, and reaction between silica and calcium oxide. Silica and calcium oxide were reacted with the mole ratio between silica to calcium oxide of 7:3, 6:4, 4:6, and 3:7. The isolated silica is characterized by the Particle Size Analyzer (PSA) and EDS. The formation of calcium silicate and its size distribution from the synthesis stage was determined by XRD and PSA. The result showed that silica isolation from rice husk ash with sol-gel method obtained silica with content and particle size of 71.6% and 52.82 μm . While the optimum condition of calcium silicate synthesis was achieved at the mole ratio of silica to calcium oxide by 4:6. In the mole ratios obtained calcium silicate type β -dicalcium silicate with an average particle size of 102.2 μm .

Keywords: Biocement, Calcium silicate, Rice husk, Silica

1. Pendahuluan

Kalsium silikat jenis dikalsium silikat dan trikalsium silikat merupakan komponen utama penyusun MTA (*Metal Trioxide Aggregate*) yang banyak digunakan sebagai material biosemen gigi [1]. Material ini digunakan sebagai bahan restoratif untuk pelapis bagian akar gigi, penutup lubang kecil pada gigi, dan dapat menurunkan terjadinya apikogenesis dan hipersensitivitas pada gigi [2]. Secara umum, dikalsium silikat adalah fase yang paling stabil pada suhu ruang sampai di atas titik lelehnya [3].

Pada pembuatan MTA sebagai biosemen gigi, umumnya masih digunakan Tetraortosilikat (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, sebagai prekursor untuk memperoleh silika. Silika tersebut kemudian direaksikan dengan kalsium oksida menjadi kalsium silikat. Namun, TEOS merupakan senyawa kimia organik yang mudah terbakar dan berbahaya terhadap gigi dan organ pernafasan [4], [5]. Untuk mengatasi kelemahan TEOS tersebut, sekam padi dapat dimanfaatkan sebagai sumber silika alami sebagai alternatif.

Sekam padi berpotensi sebagai sumber silika. Pada sekam padi terdapat silika sekitar 15-20% [6], atau sekitar 85-95% silika terdapat dalam abu sekam padi dari hasil pembakaran sempurna [7]. Di lain pihak, sekam padi secara umum masih dianggap sebagai limbah pertanian yang dihasilkan dari proses penggilingan padi. Pada proses penggilingan padi diperoleh sekam padi sekitar 20-30% [8], dan dari pembakaran sekam padi dihasilkan sekitar 14-20% abu [9].

Pereaksian antara silika dan kalsium oksida menjadi kalsium silikat dapat dilakukan dengan metode reaksi padatan. Keberhasilan sintesis kalsium silikat tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti: rasio mol antar reaktan, ukuran partikel reaktan, waktu, dan suhu reaksi. Pada penelitian ini, ukuran partikel silika sebagai salah satu reaktan dikendalikan dengan pemilihan metode isolasi silika dari sekam padi berupa metode sol-gel. Metode sol-gel merupakan metode pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah untuk mendapatkan ukuran partikel berukuran nano. Proses sol-gel mengontrol pertumbuhan silika dan ukuran serta distribusi partikel dipengaruhi oleh rasio molar pereaksi [10].

Kalsium silikat telah disintesis secara *in situ* dari kalsium karbonat berdiameter rata-rata 13 μm dan silika berukuran partikel rata-rata 30 μm , kemudian direaksikan pada tekanan 200 MPa dan suhu 1.525°C selama 12 jam [3]. Sedangkan

penelitian lain telah mengisolasi silika dari sekam padi sebagai bahan pengisi komposit semen gigi dengan metode sol-gel melalui pengontrolan jumlah etanol, asam fosfat, dan air, serta pH [5].

Penelitian ini bertujuan memanfaatkan silika dari abu sekam padi sebagai prekursor melalui metode sol-gel, sebagai pengganti TEOS, untuk mensintesis kalsium silikat dengan metode reaksi padatan. Karakteristik kalsium silikat yang dihasilkan, dipelajari sebagai dampak pemvariasian rasio mol kalsium oksida terhadap silika dan karakteristik distribusi ukuran dari silika.

2. Metode Penelitian

2.1. Bahan dan Alat

Sekam padi sebagai sumber silika diperoleh dari tempat usaha penggilingan padi di daerah Kabupaten Sumedang. Sedangkan kalsium oksida teknis dibeli dari BrataChem Bandung. Bahan-bahan kimia lain yang diperlukan adalah asam fosfat 85%, larutan HCl 37% (Merck), etanol p.a (Merck), NaOH p.a (Merck), dan CaO teknis.

Tanur (Termolyne) dengan suhu maksimum 900°C, *Freeze Dryer* (Christ Alpha 1-4 LD), pH meter (Mettler Toledo), XRD (Phillips Analytical), PSA (Beckman Coulter LS 13 320), EDS (Hitachi-EDAX Team), *hot plate-magnetic stirrer*, penyaring buchner, dan alat-alat gelas pada umumnya.

2.2. Isolasi Silika Sekam Padi dengan Metode Sol-Gel

Sekam padi diabukan pada suhu 700°C selama 4 jam. Abu sekam padi yang telah didinginkan kemudian dilarutkan ke dalam larutan HCl 3,0 M dengan rasio 1:3 (b/v) pada suhu 75°C selama 4 jam. Setelah dipisahkan dari filtratnya, residu hasil penyaringan dicuci dengan akuades dan dikeringkan.

Silika yang terkandung di dalam residu (abu sekam) kering selanjutnya diisolasi dengan cara direaksikan dengan larutan NaOH 2,83 M pada suhu 90°C selama 1 jam. Hasil reaksi disaring pada kondisi dingin untuk diambil bagian filtratnya. Ke dalam filtrat (natrium silikat) tersebut ditambahkan etanol dan akuades sampai diperoleh rasio mol natrium silikat terhadap akuades dan etanol sebesar 1:1:0,25, kemudian diaduk selama 10 menit.

Pada tahap berikutnya, hasil pencampuran antara natrium silikat, akuades, dan etanol dinetralkan dengan penambahan larutan asam



fosfat 3,0 M setetes demi setetes sehingga akan dihasilkan endapan yang merupakan silika gel. Endapan silika gel dimurnikan dari fase cairnya dengan sentrifugasi pada kecepatan putar 7000 rpm selama 5x10 menit sambil dicuci dengan air panas. Silika gel hasil sentrifugasi selanjutnya dikeringkan dengan *Freeze Dryer* selama 24 jam pada suhu -47°C dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 60 menit untuk diperoleh serbuk silika. Distribusi ukuran partikel dan komposisi unsur dari silika dikarakterisasi dengan PSA dan EDS.

2.3. Sintesis Kalsium Silikat

Silika sekam padi dari hasil isolasi dengan metode sol-gel dengan karakteristik tertentu direaksikan dengan kalsium oksida untuk diperoleh kalsium silikat. Sintesis kalsium silikat dilakukan pada rasio mol antara silika terhadap kalsium oksida sebesar 7:3, 6:4, 4:6, dan 3:7 pada suhu sintering 950°C selama 3 jam.

Kalsium silikat hasil reaksi, setelah didinginkan, kemudian dikarakterisasi fase dan distribusi ukuran partikelnya dengan XRD dan PSA.

3. Hasil dan Diskusi

3.1. Silika dari Sekam Padi dengan Metode Sol-Gel

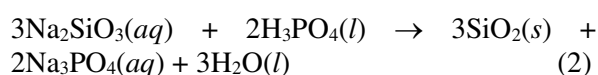
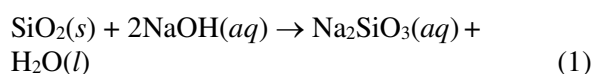
Pada tahap isolasi silika dari sekam padi dengan metode sol-gel dihasilkan serbuk silika berwarna putih. Penampilan fisik abu sekam padi (sebelum diisolasi) dan serbuk silika hasil isolasi ditampilkan pada Gambar 1.



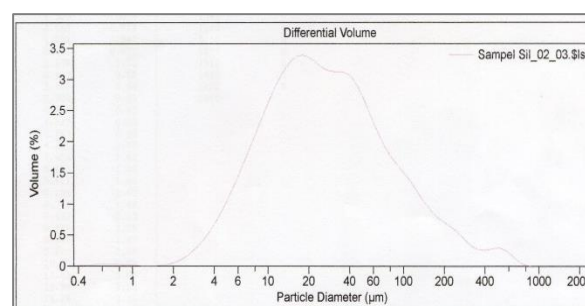
Gambar 1. Abu sekam padi (a) dan serbuk silika hasil isolasi (b).

Warna putih dari serbuk silika yang dihasilkan, menunjukkan kandungan silika yang relatif banyak [11]. Tahapan reaksi pada proses isolasi silika dari abu sekam padi dengan metode sol-gel dimulai dari pengkonversian silika dalam abu sekam menjadi sodium silikat, kemudian pembentukan silika gel dengan pereaksi asam

fosfat [5]. Kedua tahap reaksi tersebut ditunjukkan pada persamaan (1) dan (2). Asam fosfat digunakan dengan pertimbangan jenis asam tersebut lebih ramah lingkungan dan akan terbentuk partikel silika yang lebih keras dengan ukuran lebih kecil [5, 14].



Silika sebagai reaktan untuk sintesis kalsium silikat dengan reaksi padatan diharapkan memiliki ukuran partikel sekecil mungkin dan kemurnian setinggi mungkin. Oleh karena itu, metode sol-gel dipilih pada tahap isolasi silika dari sekam padi. Hasil karakterisasi ukuran partikel silika dengan PSA ditampilkan pada Gambar 2 dan Tabel 1. Parameter-parameter distribusi ukuran pada Tabel 1 merupakan hasil dari pengolahan data dari diagram distribusi ukuran partikel (Gambar 2).



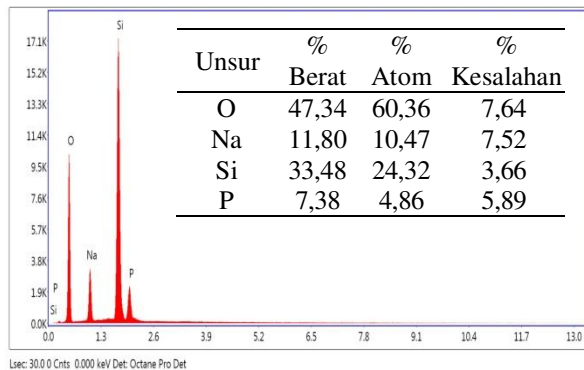
Gambar 2. Diagram distribusi diameter partikel silika sekam padi dari metode sol-gel.

Tabel 1. Distribusi Ukuran Silika Sekam Padi

Parameter Distribusi Ukuran	Ukuran/Nilai
Interval diameter	0,375 – 863,9 μm
Mean	52,82 μm
Median	25,46 μm
Rasio mean/median	2,075

Tabel 1 menunjukkan bahwa silika hasil isolasi memiliki ukuran partikel rata-rata sebesar 52,82 μm, dengan keseragaman ukuran relatif cukup seragam, seperti ditunjukkan oleh parameter rasio *mean/median* sebesar 2,075 (relatif dekat dengan nilai 1,0 yang menunjukkan kondisi sangat seragam) dan hanya munculnya 1 puncak tegas pada diagram hasil PSA (Gambar 2). Meskipun interval diameter partikel silika sangat lebar, namun berdasarkan nilai *median*, dapat dikatakan

bahwa ukuran partikel cukup didominasi oleh partikel berukuran 25,46 μm .



Gambar 3. Hasil karakterisasi EDS dari serbuk silika sekam padi dari metode sol-gel.

Hasil karakterisasi komposisi unsur terhadap silika dengan EDS (Gambar 3), menunjukkan bahwa terdapat unsur Si dan O sebagai unsur-unsur dominan. Kadar Si dan O secara berturut-turut sebanyak 33,48 dan 47,34 %b. Secara stoikiometris, dengan komposisi unsur tersebut, diperoleh kadar SiO_2 dalam silika hasil isolasi sebesar 71,60%. Kadar SiO_2 yang relatif masih sedikit tersebut sebagai dampak masih terikutnya pengotor dalam silika, terutama pengotor dari unsur Na. Selain itu dijumpai pula pengotor dari unsur P. Kadar dan jenis pengotor dalam silika hasil isolasi dari sekam padi pada penelitian ini lebih sedikit jika dibandingkan dengan hasil penelitian Bakri, 2008 [12]. Keberadaan Na pada silika yang dihasilkan diakibatkan oleh tidak semua ion Na^+ berhasil dilarutkan oleh asam fosfat. Sedangkan terdeteksinya fosfat sebagai dampak tidak sepenuhnya tahap pencucian terhadap silika gel yang dihasilkan. Perbandingan komposisi unsur dalam silika dari kedua hasil penelitian ditampilkan pada Tabel 2.

Pada penggunaan SiO_2 semakin sedikit, sesuai Tabel 3, diameter partikel rata-rata kalsium silikat yang dihasilkan semakin besar, dan sebaliknya. Hal tersebut terjadi sebagai dampak semakin banyaknya penggunaan CaO dengan ukuran partikel lebih besar dibandingkan ukuran partikel SiO_2 .

Tabel 2. Perbandingan Komposisi Unsur dalam Silika Hasil Isolasi dari Sekam Padi

Unsur	Kadar/%	
	Bakri (2008)	Penelitian ini
Si	33,73	33,48
O	33,11	47,34
Na	-	11,80
P	-	7,38
Al	9,74	-

Fe	22,32	-
Ca	1,10	-
Suhu sintering/ $^{\circ}\text{C}$	600	700

3.2. Sintesis Kalsium Silikat

Sintesis kalsium silikat dari CaO dan SiO_2 dilakukan dengan metode reaksi padatan pada suhu 950°C selama 3 jam. Sedangkan rasio mol SiO_2 terhadap CaO divariasikan pada nilai 7:3, 6:4, 4:6, dan 3:7. Pemvariasian rasio mol antar reaktan ini diperkirakan akan mempengaruhi jenis atau fase, derajat kristalinitas, dan distribusi ukuran partikel dari kalsium silikat yang dihasilkan. Pengaruh rasio mol silika SiO_2/CaO terhadap distribusi ukuran partikel kalsium silikat ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Distribusi Ukuran Partikel Kalsium Silikat dari berbagai Rasio Mol SiO_2/CaO

Parameter distribusi ukuran	Rasio mol SiO_2/CaO			
	7:3	6:4	4:6	3:7
Mean/ μm	97,82	102,5	102,2	103,4
Median/ μm	53,39	68,52	77,87	69,01
Rasio mean/median	1,82	1,46	1,32	1,50

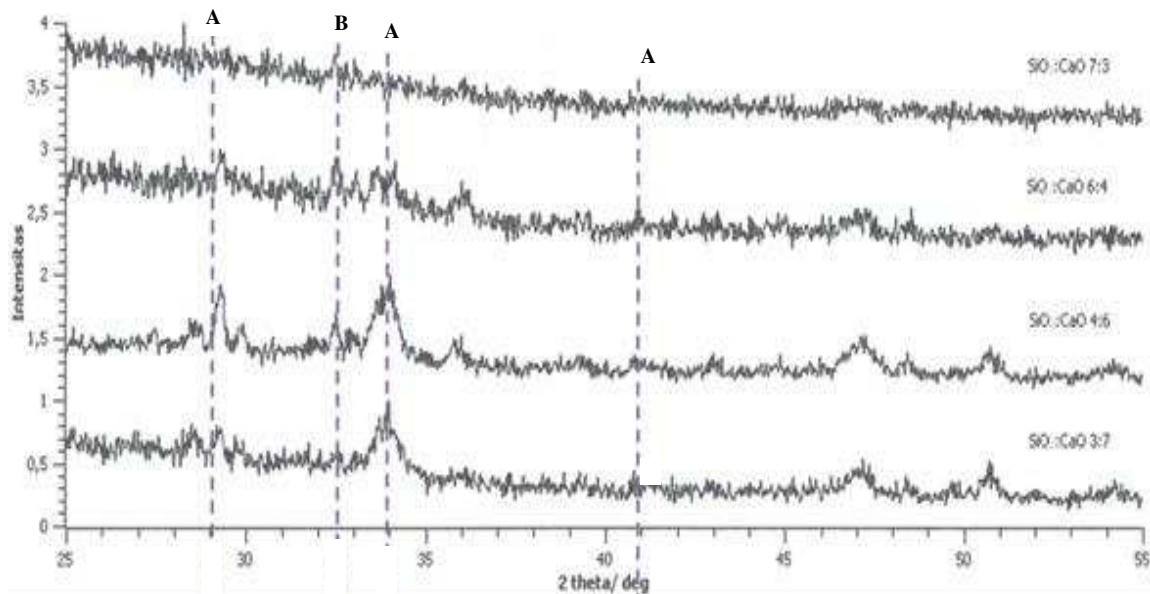
Penelitian ini dilakukan dengan lingkup batasan bahwa CaO yang digunakan adalah CaO teknis dan tidak mengalami perlakuan pengecilan ukuran. Dengan metode *screening*, diperoleh ukuran partikel rata-rata CaO sebesar 149 μm . Penggunaan rasio mol SiO_2/CaO dengan SiO_2 (CaO semakin banyak) seharusnya menghasilkan ukuran partikel kalsium silikat semakin besar secara konsisten. Namun hal tersebut tidak terjadi pada rasio mol 4:6. Pada rasio mol tersebut dihasilkan kalsium silikat dengan ukuran partikel lebih kecil, walaupun tidak signifikan, daripada rasio mol 6:4. Selain itu, ukuran partikel kalsium silikat yang dihasilkan dari penggunaan rasio mol SiO_2/CaO 4:6, sesuai nilai rasio *mean/median*, paling seragam. Hal ini mengindikasikan bahwa peristiwa difusi antar molekul reaktan terjadi secara lebih efektif selama reaksi berlangsung.

Gambar 4 menampilkan hasil karakterisasi terhadap kalsium silikat dari berbagai rasio mol SiO_2/CaO . Hasil karakterisasi dengan XRD dari seluruh kalsium silikat dibandingkan pola intensitas difraksinya dengan pola standar *American Mineralogy Crystal Structure Database* (AMCSD). Puncak difraksi yang muncul pada rentang sudut 2θ sebesar $32 - 34^{\circ}$ merupakan puncak khas dari dikalsium silikat (*larnite*), sedangkan puncak khas dari trikalsium silikat



muncul pada rentang sudut 2θ sebesar $29,2 - 51,41^\circ$ [13]. Puncak-puncak khas dari kedua jenis kalsium silikat tersebut pada pola difraksi XRD muncul pada $2\theta = 29,2^\circ, 32,4^\circ, 34,0^\circ, 47,0^\circ, 47,1^\circ, 48,3^\circ$, dan $50,4^\circ$. Pola standar AMCSD (20214) memiliki puncak-puncak yang tajam sebagai puncak khas berbagai jenis kalsium silikat pada sudut $2\theta = 29,2^\circ, 31,77^\circ, 32,14^\circ, 32,59^\circ, 32,93^\circ, 34,33^\circ, 41,21^\circ$, dan $45,74^\circ$. Kemiripan pola

difraksi dengan puncak-puncak khas paling tegas dijumpai pada kalsium silikat yang dihasilkan dari rasio mol SiO_2/CaO sebesar 4:6. Jenis kalsium silikat dominan dari rasio mol tersebut berupa β -dikalsium silikat (Ca_2SiO_4 , puncak A) dan trikalsium silikat (Ca_3SiO_5 , puncak B). Oleh karena itu dapat dinyatakan bahwa di- dan tri-kalsium silikat telah berhasil disintesis pada penelitian ini.



Gambar 4. Pola difraksi XRD kalsium silikat berbagai rasio mol SiO_2/CaO dengan puncak-puncak khas XRD dari standar pembandingan menurut AMCSD (A = Ca_2SiO_4 dan B = Ca_3SiO_5)

Sintesis kalsium silikat dengan memanfaatkan silika dari bahan alam terbarukan, seperti sekam padi, pada penelitian ini, secara aspek keamanan kesehatan lebih terjamin jika dibandingkan pemanfaatan silika dari TEOS [4, 5]. Kondisi sintesis kalsium silikat pada penelitian ini juga lebih ringan (pada 950°C dan 101,3 kPa selama 3 jam) jika dibandingkan dengan kondisi sintesis kalsium silikat secara *in situ* dari kalsium karbonat dan silika (pada 1.525°C dan 200 MPa selama 12 jam) [3].

4. Kesimpulan

Silika telah berhasil diisolasi dari sekam padi dengan metode sol-gel. Penggunaan rasio mol SiO_2/CaO dengan CaO semakin banyak, cenderung akan menghasilkan kalsium silikat jenis dikalsium silikat. Kondisi optimum pembentukan dikalsium silikat dicapai pada rasio mol SiO_2/CaO sebesar 4:6, dengan ukuran partikel rata-rata sebesar $102,2 \mu\text{m}$.

Daftar Pustaka

- [1] Voicu, G., Badanoiu, A.I., Ghitulica, C.D., dan Andronescu, E., 2012, Sol-Gel Synthesis of White Mineral Trioxide Aggregate with Potential use as Biocement, *Journal of Nanomaterials and Biostructure*, Vol. 7, No. 4, Hal. 1639-1646.
- [2] Mate, S.J.E., 2016, Material Characterization and in Vivo Behavior of Dicalcium Silicate Cement Modified with Phosphorous, *Journal of Ceramic International*, Vol. 42, Hal. 952-960.
- [3] Aza, P.N., Fausto, Z., dan Pablo, V., 2014, α -Dicalcium Silicate Bone Cement Doped with Tricalcium Phosphate Characterization, Bioactivity and Biocompatibility, *Journal of Material Science*, Vol. 25, Hal. 445-452.
- [4] Prasad, R. dan Monika, P., 2012, Rice Husk Ash as Renewable Source for the Production of Value added Silica Gel and its Application: An Overview, *Journal of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, Vol. 7, No. 1, Hal. 1-25.

- [5] Zulkifli, N.S.C., Ismail, Ab.R., Dasmawati, M., dan Adam, H., 2013, A Green Sol-Gel Route for the Synthesis of Structurally Controlled Silica Particles from Rice Husk for Dental Composite Filler, *Journal of Ceramics International*, Vol. 39, Hal. 4559-4557.
- [6] Dominic, M.C.D., Begum, P.M.S., Joseph, D., Kumar, P., dan Ayswarya, E.P., 2013, Synthesis, Characterization, and Application of Rice Husk Nanosilica in Natural Rubber, *International Journal of Science, Environment, and Technology*, Vol. 2, Hal. 1027-1035.
- [7] Mehta, A., dan Ugwekar, R.P., 2015, Extraction of Silica and Other Related Products from Rice Husk, *International Journal of Engineering Research and Applications*, Vol. 5, Issue 8, Hal. 43-48.
- [8] Sipahutar, D., 2009, *Teknologi Briket Sekam Padi*, Balai Pengkajian Teknologi Pertanian (BPTP), Riau.
- [9] Chandrasekhar, S., Pramada, P.N., dan Majeed, J., 2006, Effect of Calcination Temperature and Heating Rate on the Optical Properties and Reactivity of Rice Husk Ash, *Journal of Materials Science*, Vol. 41, Hal. 7926-7933.
- [10] Ngoc Thi Le, H. dan Jeong, H.K., 2014, Synthesis and Characterization of Uniform Silica Nanoparticles on Nickel Substrate by Spin Coating and Sol-Gel Method, *Chemical Physics Letters*, Vol. 592, Hal. 349-354.
- [11] Taku, J.K., Amartei, Y.D., dan Kassir, T., 2016, Comparative Elemental Analysis of Rice Husk Ash Calcined at Different Temperature using X-Ray Fluorescence (XRF) Technique, *American Journal of Civil Engineering and Architecture*, Vol. 4, No. 1, Hal. 28-31.
- [12] Bakri, 2008, Chemical and Physical Component of Rice Husk Ash as SCM for Cement Composite Manufacture, *Jurnal Perennial*, Vol. 5, No. 1, Hal. 9-14.
- [13] Zhang, Y., Wang, D., Wang, F., Jiang, S., dan Shu, Y., 2015, Modification of Dicalcium Silicate Bone Cement Biomaterial by Using Carboxymethyl Cellulose, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 426, Hal. 164-168.
- [14] De Padua, A.L., Vergra, J.G., Viscarra, H.T., 2003, Production of Silica Gel Blue from Rice Husk: a Feasibility Study, *Technical Report*, School of Chemical Engineering and Chemistry, Mapua Institute of Technology.

